

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/05501 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: B01J 35/10, 23/38, 23/10, 37/02, C01B 15/029
- (21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01552
- (22) Date de dépôt international: 7 juin 2000 (07.06.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:
99/09260 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR
99/10310 9 août 1999 (09.08.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): DEVIC, Michel [FR/FR]; 22, rue Georges Clémenceau, F-69110 Saint Foy les Lyon (FR).
- (74) Mandataire: DANG, Doris; ATOFINA, DCRD/DPL, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée:
— Avec rapport de recherche internationale.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SUPPORTED METAL CATALYST, PREPARATION AND APPLICATIONS FOR DIRECTLY MAKING HYDROGEN PEROXIDE

(54) Titre: CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTÉ, SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE D'HYDROGENE

(57) Abstract: The invention concerns a supported metal catalyst based on at least one metal selected in the group M consisting of palladium, platinum, ruthenium, rhodium, iridium, holmium, osmium and gold, used for directly making hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. The invention also concerns a method for making said catalyst comprising successively an impregnating step with a solution based on one or several salt(s) of at least one metal of group M on a support, and a reduction step characterised in that at the end of the reduction step, the catalyst is treated with an aqueous acid solution comprising bromine and bromide ions. The catalyst is characterised by metal or crystallised metal aggregates with size ranging between 0.1 and 20 microns and preferably between 0.1 and 10 microns. The supported bimetal catalyst is preferred, for example Pd-Pt, Au-Pt, Pd-Ho and Pd-Au.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté à base d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'holmium, d'osmium et d'or, utilisé dans la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Le procédé de préparation du catalyseur comprenant successivement une étape d'impregnation d'une solution à base d'un ou plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution aqueuse acide comprenant du brome et des ions bromure. Le catalyseur est caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20 microns et de préférence comprise entre 0,1 et 10 microns. Le catalyseur bimétallique supporté est préféré, par exemple Pd-Pt, Au-Pt, Pd-Ho et Pd-Au.

WO 01/05501 A1

**CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTE, SA PREPARATION ET SES
APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE
D'HYDROGENE**

5 La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté, apte à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Elle a également pour objet le procédé de fabrication dudit catalyseur ainsi que le procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène mettant en œuvre ledit catalyseur.

10 La faible productivité du procédé de fabrication catalytique du peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène est un frein à son développement. Des tentatives pour améliorer cette productivité sont nombreuses. On peut citer notamment US 3 336 112, US 3 361 533, US 4 007 526, US 4 009 252, US 4 279 883 et
15 US 4 335 092. Ces études sont principalement basées sur le concept général, à savoir la stabilisation du peroxyde d'hydrogène à l'aide d'agent séquestrant ou d'inhibiteur de décomposition.

 D'autres voies pour améliorer la productivité en peroxyde d'hydrogène du procédé direct ont également été explorées. Ainsi, le
20 brevet US 4 379 778 divulgue un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène dans un milieu aqueux comprenant des inhibiteurs de décomposition, en présence d'un catalyseur palladium-charbon préalablement traité avec un aldéhyde ou une cétone et, de préférence, prétraité également avec une solution diluée
25 d'acide chlorhydrique.

 L'emploi d'un bromure dans le milieu aqueux réactionnel du procédé direct de fabrication de peroxyde d'hydrogène est décrit dans le brevet US 4 772 458.

 Enfin, les brevets US 5 128 114 et US 5 352 645 décrivent une
30 méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium ou platine-palladium supporté sur des microsphères uniformes, non-agglomérées et poreuses de silice, résistant à l'attrition grâce à l'utilisation de citrate d'ammonium ou d'urée comme additif et aptes à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.

L'exemple 12 du brevet US 5 128 114 décrit la préparation en deux étapes d'un catalyseur supporté contenant environ 0,05 % en poids de platine et 1 % en poids de palladium sur des microsphères poreuses de silice. Le support est d'abord préparé par atomisation d'un mélange de
5 silice Ludox AS 40 et d'urée, puis calciné à 650°C sous azote. Ce support est ensuite ajouté à une solution de Pt et Pd, préalablement préparée par dissolution de H_2PtCl_6 et $PdCl_2$ dans l'eau, portée à une température comprise entre 60 et 70°C et acidifiée par de l'HCl concentré jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 1,2. Le mélange résultant est agité, puis
10 atomisé et enfin, la poudre obtenue est réduite sous courant d'hydrogène à 300°C.

La préparation du catalyseur supporté suivant l'exemple 15 du brevet US 5 352 645 est similaire à celle décrite à l'exemple 12 du brevet US 5 128 114 avec toutefois une différence. En effet, le mélange
15 résultant, au lieu d'être atomisé, est séché sous vide à 100°C pendant toute une nuit, puis le solide séché est réduit sous courant d'hydrogène à 100°C. Des cristallites métalliques de l'ordre de 30 à 50 Å ont ainsi été obtenues.

La Société déposante a mis au point un catalyseur supporté à base
20 d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or et, en particulier, un catalyseur bimétallique supporté. Le catalyseur bimétallique supporté est en général constitué d'un métal du groupe M majoritaire et d'un métal du groupe M minoritaire. Le métal majoritaire représente
25 environ 0,1 à 10 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,5 à 1 % en poids. Le métal minoritaire représente environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,01 et 0,05 %.

Comme métal majoritaire, le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

30 Comme métal minoritaire, le platine et l'holmium sont avantageusement choisis.

Le catalyseur bimétallique supporté particulièrement préféré est constitué de palladium comme métal majoritaire et du platine comme métal minoritaire.

La présente invention vise également un catalyseur plurimétallique supporté constitué d'un métal du groupe M majoritaire et de plusieurs métaux du groupe M minoritaires. Le catalyseur plurimétallique supporté préféré comprend le palladium, comme métal majoritaire, le platine et au moins un métal du groupe M, comme métaux minoritaires.

La teneur en métal majoritaire dans le catalyseur plurimétallique supporté est pratiquement identique à celle du catalyseur bimétallique et, chaque métal minoritaire peut être présent dans le catalyseur en quantité représentant environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre environ 0,01 et 0,05 %.

La présente invention fournit, en outre, un catalyseur monométallique supporté avec, de préférence, le platine ou l'or comme constituant métallique du groupe M. La teneur en constituant métallique est en général compris entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur et de préférence compris entre 0,5 et 1 % en poids.

Le catalyseur métallique supporté selon l'invention est, de préférence, caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20 μm et, de préférence, comprise entre 1 et 10 μm .

La silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate peuvent convenir comme support. Toutefois, on préfère utiliser la silice et avantageusement, des particules de silice de taille moyenne comprise entre 1 et 50 μm . On préfère également utiliser de la silice de surface spécifique BET supérieure à 200 m^2/g et le plus souvent comprise entre 300 et 600 m^2/g . La silice microporeuse d'Aldrich référencée 28,851-9 s'est avérée particulièrement intéressante.

Le taux de fer (Fe) dans le support choisi est, de préférence, inférieur à 0,001 % en poids.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation de catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M précédemment défini. Ce procédé comprenant successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou de plusieurs sel(s) d'au moins un métal, choisi du groupe M, sur un support et, une étape de réduction est caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le

catalyseur est soumis à un traitement avec une solution aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

Selon la présente invention, la concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) peut être comprise entre 20 et 200 mg/l et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l. La concentration en brome (Br_2) peut être comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence comprise entre 2 et 10 mg/l.

Le pH de la solution aqueuse (A) est de préférence compris entre 1 et 3.

La solution aqueuse (A) peut être préparée par exemple par dissolution d'un bromure de métal alcalin ou alcalino-terreux dans de l'eau, puis par ajout du brome sous forme d'eau de brome de concentration avantageusement voisine de 1 % en poids et enfin, le pH peut être ajusté à l'aide d'un acide. Lorsque le catalyseur à préparer comprend du Pd, la solution (A) est rendue acide par de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique. L'acide orthophosphorique (H_3PO_4) est toutefois préféré.

La solution (A) particulièrement préférée comprend environ 100 mg/l de NaBr, 10 mg/l de Br_2 et 10 g/l d'acide orthophosphorique.

On opère en général avec une quantité de catalyseur supporté réduit comprise entre 5 et 50 g par litre de solution (A). Une quantité de catalyseur voisine de 10 g par litre de solution (A) est préférée.

La température de traitement est en générale comprise entre 10 et 80°C, et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

La durée de traitement peut varier dans de larges limites. Cette durée peut être comprise entre 1 et 12 heures, et de préférence comprise entre 4 et 8 heures.

Après le traitement, le solide catalytique est séparé de la solution aqueuse (A) par tout moyen connu, puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C et de préférence voisine de 120°C. Le séchage à pression atmosphérique est le plus souvent utilisé, par exemple à l'aide d'une étuve ventilée.

L'imprégnation du support peut être effectuée par tout moyen connu. Avantageusement, l'étape d'imprégnation consiste à mettre en contact le support choisi avec une solution aqueuse la plus concentrée

possible, du ou des sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte. Cette mise en contact peut être effectuée par ajout de la solution aqueuse concentrée de sel(s) métallique(s), à température ambiante, dans un malaxeur contenant le support. La durée du malaxage
5 dépend en général de la quantité de support mise en jeu, mais pour des raisons de productivité on préfère, après l'ajout de la solution métallique, malaxer pendant environ 0,5 à 3 heures.

Après le malaxage et avant l'étape de réduction, la pâte résultante est de préférence filtrée, puis essorée et enfin séchée. Pour assurer un
10 essorage maximal, il est recommandé de tasser soigneusement la pâte filtrée. A l'issue de l'essorage, le support imprégné est séché à une température de préférence comprise entre 20 et 50°C. Le séchage est avantageusement effectué dans les conditions favorisant une cristallisation lente et, de préférence, en l'absence d'agitation. La durée de
15 séchage dépend en général de la température et de la pression. Elle est le plus souvent comprise entre 1 et 7 jours. A titre indicatif dans une étuve à vide chauffée à 40°C, il suffit de 48 heures pour sécher le solide imprégné et essoré. Le séchage peut également être effectué à température ambiante pendant une semaine.

20 Un mode particulier de préparation du catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M comprend successivement les étapes suivantes :

(a) la mise en contact d'un support, choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate, avec une
25 solution aqueuse concentrée de(s) sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte

(b) filtration, essorage, puis séchage de la pâte dans des conditions favorisant une cristallisation lente

(c) réduction du solide séché de l'étape (b)

30 (d) traitement du solide réduit de l'étape (c) avec une solution aqueuse (A) acide, comprenant du brome et des ions bromure

(e) filtration du solide traité à l'étape (d) et séchage à une température comprise entre 100 et 140°C.

Les conditions opératoires préférées de chaque étape de la préparation sont les mêmes que celles décrites précédemment. S'agissant de l'étape de réduction, on peut appliquer les conditions expérimentales déjà utilisées dans l'art antérieur, notamment US 5 128 114 et
5 US 5 352 645.

Tout moyen connu pour favoriser la dissolution des sels métalliques, afin d'obtenir une solution aqueuse concentrée pour l'étape d'imprégnation (a), peut être utilisé. On peut citer notamment l'emploi de quelques gouttes d'acide, d'un léger chauffage et d'agitation à l'aide des
10 ultrasons.

On préfère broyer le solide séché provenant de l'étape (b) avant de la soumettre à l'étape de réduction. De façon pratique, le four utilisé pour la réduction est d'abord purgé par de l'azote pendant un temps suffisant, en général 15 et 60 minutes, puis balayé par de l'hydrogène et ensuite
15 porté à une température comprise entre 250 et 350°C. La durée de réduction du solide à la température choisie peut être comprise entre 1 et 3 heures. Après réduction, le four est ramené à la température ambiante puis, purgé à l'azote.

Un troisième objet de l'invention est le procédé de fabrication
20 directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on met en œuvre le catalyseur précédemment décrit et préparé.

Le catalyseur peut être mis en œuvre aussi bien dans un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène en réacteur tubulaire,
25 qu'en réacteur agité. Il convient tout particulièrement au procédé dans lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans le milieu réactionnel aqueux du réacteur agité et de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité.

Le catalyseur peut être avantageusement mis en œuvre dans un
30 procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène selon lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux et, de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité en quantité telle que la composition de cette phase gazeuse continue soit en dehors de la zone d'inflammabilité.

Le catalyseur s'est avéré très intéressant lorsque le réacteur agité est muni de plusieurs turbines disposées le long d'un axe vertical unique. Lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont injectés sous forme de petites bulles dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux dans des proportions telles que le rapport des débits molaires hydrogène sur oxygène soient supérieurs à 0,0416, une productivité en peroxyde d'hydrogène supérieure à celle de l'art antérieur est obtenue.

Le catalyseur s'est avéré particulièrement intéressant dans un procédé continu de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène avec recyclage des réactifs, comme l'hydrogène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des catalyseurs

Exemple 1

On ajoute à température ambiante dans 50 cm³ d'eau déminéralisée :

- 0,33 g de PdCl₂ (réf. Aldrich : 20,588-5)

- 0,021 g de H₂PtCl₆ (réf. Aldrich : 25,402-9)

et quelques gouttes d'HCl à 30 % en poids pour favoriser la dissolution.

- 20 g de silice microporeuse Aldrich (réf. 28,851-9) ayant les caractéristiques suivantes :

Taille moyenne des particules : 25 μm

Surface BET : 500 m²/g

Volume des pores : 0,75 cm³/g

Diamètre moyen des pores : 60 Å

sont placés dans un bécher de verre, agité par un barreau magnétique. On ajoute alors rapidement les 50 cm³ de solution de sels métalliques préparée précédemment.

Après 1^h30 d'agitation à 25°C, on obtient une bouillie épaisse qui est filtrée sur un fritté N° 3 et essoré sous vide pendant 2^h30. Le gâteau de filtration est placé dans un cristalliseur sur une toile de verre et séché 48 heures à 40°C dans une étuve à vide. Le solide séché est ensuite réduit dans un courant de 60 NI/h d'H₂ à 300°C pendant 1^h30 puis refroidi jusqu'à la température ambiante en 6 heures.

Le solide réduit est alors traité à 40°C pendant 5 heures avec 2 000 cm³ de solution contenant 100 mg/l de NaBr, 10 mg/l de Br₂ et 10 g/l d'H₃PO₄.

On filtre ensuite le mélange résultant et on sèche le catalyseur
5 pendant 24 heures à l'étuve ventilée à 120°C.

Après analyse le catalyseur contient 0,7 % de Pd et 0,03 % de platine en poids.

Exemple 2

10 On opère comme pour l'exemple 1 avec comme seule différence que le solide réduit est utilisé directement comme catalyseur sans traitement avec la solution aqueuse bromée.

Exemple 3

15 Après l'imprégnation de la silice comme à l'exemple 1, au lieu de filtrer la bouillie et d'essorer la pâte filtrée, on sèche la bouillie dans un évaporateur rotatif de laboratoire (Heidolph avec un ballon en verre cannelé de 500 cm³). Le ballon tourne dans un bain d'huile à 120°C sous vide de 40 mm Hg. Après l'évaporation, le solide est réduit puis traité
20 comme décrit à l'exemple 1.

Exemple 4

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf que le solide après réduction n'est pas traité par la solution aqueuse bromée.
25

Exemple 5

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf qu'après imprégnation la bouillie est laissée à l'air ambiant pendant une semaine à la place du séchage dans l'évaporateur rotatif.
30

Exemple 6

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pd est remplacé par l'Au.

Exemple 7

35 On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par le Ho.

Exemple 8

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par l'Au.

5 Préparation de la solution de peroxyde d'hydrogène**Mode opératoire général**

Dans un réacteur cylindrique de capacité totale, 1 500 cm³ muni de 2 ou 3 turbines flasquées de 45 mm de diamètre, de 4 contrepales verticales et d'un faisceau tubulaire de refroidissement, on introduit une
10 quantité choisie de milieu réactionnel aqueux et de catalyseur.

Le milieu réactionnel aqueux est préparé par addition de 12 g de H₃PO₄, 58 mg de NaBr et 5 mg de Br₂ dans 1 000 cm³ d'eau déminéralisée.

Le réacteur est pressurisé par injection d'un débit choisi d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression reste constante grâce à un
15 régulateur de pression. Le milieu liquide est porté à la température choisie par circulation d'eau thermostatée dans le faisceau de tubes de refroidissement.

L'agitation est réglée à 1 900 t/min et des débits choisis d'oxygène et d'hydrogène sont injectés dans la phase liquide au centre de
20 la turbine inférieure.

On mesure le débit et la teneur en hydrogène du mélange gazeux sortant du régulateur de pression. Après l'écoulement du temps de réaction prévu, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase
25 gazeuse continue jusqu'à disparition de l'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène et on décomprime le réacteur.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est pesée et séparée du catalyseur par filtration sur un filtre Millipore®.

Cette solution est ensuite dosée par iodométrie pour déterminer la
30 concentration en H₂O₂. La sélectivité en H₂O₂ est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles d'H₂O₂ formées sur le nombre de moles d'H₂ consommées.

Le taux de conversion est défini comme étant le pourcentage du volume d'H₂ consommé sur le volume d'H₂ introduit.

35 Les résultats catalytiques pour chaque essai sont résumés dans le Tableau I.

| N° d'essai | Catalyseur suivant l'exemple | MILIEU REACTIONNEL | | CONDITIONS DE REACTIONS | | | | | | RESULTATS | | | |
|------------|------------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|---|---|---|--------------------|-----------|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| | | CATALYSEUR Poids (g) | SOLN. DE TRAVAIL Poids (g) | P (bar) | T° de réaction (°C) | H ₂ injecté dans la phase liquide (NI/h) | O ₂ injecté dans la phase liquide (NI/h) | O ₂ injecté dans la phase gaz (NI/h) | Nombre de turbines | Durée (h) | H ₂ O ₂ (%) | Sélectivité H ₂ O ₂ (%) | Conversion H ₂ (%) |
| 1 | 1 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 17,5 | 97 | 42,0 |
| 2 | 1 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 17,4 | 96 | 42,0 |
| 3 | 2 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 16,2 | 85 | 45,0 |
| 4 | 3 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 160 | 1 760 | 2 | 3 | 16,3 | 84 | 45,8 |
| 5 | 4 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 160 | 1 760 | 2 | 3 | 15,4 | 82 | 44,0 |
| 6 | 1 | 6 | 700 | 50 | 41,2 | 120 | 240 | 2 640 | 2 | 1 | 12,2 | 90 | 60,2 |
| 7 | 5 | 6 | 700 | 50 | 41,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 12,4 | 86 | 64,3 |
| 8 | 1 | 8,5 | 1 000 | 50 | 39,8 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 10,6 | 90 | 72,5 |
| 9 | 6 | 8,5 | 1 000 | 50 | 40,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 6,4 | 54 | 71,6 |
| 10 | 7 | 8,5 | 1 000 | 50 | 39,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 7,8 | 76 | 61,6 |
| 11 | 8 | 8,5 | 1 000 | 50 | 40 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 7,9 | 73 | 65,6 |

Tableau I

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur supporté à base d'au
5 moins un métal du groupe M formé de palladium, platine, ruthénium,
rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, comprenant
successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou
de plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et
une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de
10 réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution
aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la
concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) est comprise
15 entre 20 et 200 mg/l, et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la
concentration en brome est comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence
comprise entre 2 et 10 mg/l.
20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3
caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse (A) est compris entre 1
et 3.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4
caractérisé en ce que la température de traitement est comprise entre 10
et 80°C et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5
30 caractérisé en ce qu'après le traitement, le solide catalytique est séparé de
la solution A puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6
caractérisé en ce qu'après imprégnation et avant l'étape de réduction, la
35 pâte résultante est filtrée, puis essorée et enfin séchée.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le
séchage est effectué dans des conditions favorisant une cristallisation
lente.
40

9. Catalyseur supporté à base d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, la teneur d'un métal choisi étant comprise entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur, caractérisé par des amas de
5 métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20 μm et de préférence comprise entre 0,1 et 10 μm .

10 10. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

15 11. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur est un bimétallique supporté dans lequel le métal minoritaire représente entre 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur.

12. Procédé ou catalyseur selon la revendication 11 caractérisé en ce que le métal minoritaire est le platine.

20 13. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le support est une silice de surface spécifique BET, de préférence supérieure à 200m²/g.

25 14. Procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on met en œuvre un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No

PCT/FR 00/01552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J35/10 B01J23/38 B01J23/10 B01J37/02 C01B15/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 128 114 A (SCHWARTZ JO-ANN T) 7 July 1992 (1992-07-07) cited in the application | 9-14 |
| A | column 9, line 55 - line 66 | 1-8 |
| X | EP 0 685 451 A (STANDARD OIL CO OHIO) 6 December 1995 (1995-12-06) example 2 | 9-11,13 |
| X | EP 0 266 875 A (HITACHI LTD ;BABCOCK HITACHI KK (JP)) 11 May 1988 (1988-05-11) page 11, line 39 - line 46 figures 1B,1C | 9,10 |
| | --- -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2000

Date of mailing of the international search report

30/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01552

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197535 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1975-57901W XP002133679 & JP 50 053333 A (KUNUGI T), 12 May 1975 (1975-05-12) abstract</p> | 1,2,5-7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01552

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| US 5128114 A | 07-07-1992 | AU 8760391 A WO 9204976 A US 5352645 A | 15-04-1992 02-04-1992 04-10-1994 |
| EP 0685451 A | 06-12-1995 | US 5536693 A US 5665667 A CN 1113168 A JP 8038899 A SG 44337 A US 5783726 A | 16-07-1996 09-09-1997 13-12-1995 13-02-1996 19-12-1997 21-07-1998 |
| EP 0266875 A | 11-05-1988 | CA 1294268 A DE 3778645 A JP 3186347 A JP 6016848 B KR 9509708 B US 4793797 A JP 6015042 B JP 63190644 A | 14-01-1992 04-06-1992 14-08-1991 09-03-1994 26-08-1995 27-12-1988 02-03-1994 08-08-1988 |
| JP 50053333 A | 12-05-1975 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des le internationale No
PCT/FR 00/01552

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J35/10 B01J23/38 B01J23/10 B01J37/02 C01B15/029

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | US 5 128 114 A (SCHWARTZ JO-ANN T) 7 juillet 1992 (1992-07-07) cité dans la demande | 9-14 |
| A | colonne 9, ligne 55 - ligne 66 | 1-8 |
| X | EP 0 685 451 A (STANDARD OIL CO OHIO) 6 décembre 1995 (1995-12-06) exemple 2 | 9-11, 13 |
| X | EP 0 266 875 A (HITACHI LTD ;BABCOCK HITACHI KK (JP)) 11 mai 1988 (1988-05-11) page 11, ligne 39 - ligne 46 figures 1B,1C | 9, 10 |
| | -/- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Internationale No
PCT/FR 00/01552

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197535 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1975-57901W XP002133679 & JP 50 053333 A (KUNUGI T), 12 mai 1975 (1975-05-12) abrégé</p> | 1,2,5-7 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: le Internationale No

PCT/FR 00/01552

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5128114 A | 07-07-1992 | AU 8760391 A | 15-04-1992 |
| | | WO 9204976 A | 02-04-1992 |
| | | US 5352645 A | 04-10-1994 |
| EP 0685451 A | 06-12-1995 | US 5536693 A | 16-07-1996 |
| | | US 5665667 A | 09-09-1997 |
| | | CN 1113168 A | 13-12-1995 |
| | | JP 8038899 A | 13-02-1996 |
| | | SG 44337 A | 19-12-1997 |
| | | US 5783726 A | 21-07-1998 |
| EP 0266875 A | 11-05-1988 | CA 1294268 A | 14-01-1992 |
| | | DE 3778645 A | 04-06-1992 |
| | | JP 3186347 A | 14-08-1991 |
| | | JP 6016848 B | 09-03-1994 |
| | | KR 9509708 B | 26-08-1995 |
| | | US 4793797 A | 27-12-1988 |
| | | JP 6015042 B | 02-03-1994 |
| | | JP 63190644 A | 08-08-1988 |
| JP 50053333 A | 12-05-1975 | AUCUN | |